

文章编号: 1001-3555(2021)02-0103-10

Ru/ 磺化石墨烯催化木糖直接转化制备糠醇

谭静静^{1*}, 高 宽^{1,2}, 苏以豪^{1,2}, 崔静磊³, 张 静⁴, 赵永祥^{1*}

(1. 山西大学 精细化学品教育部工程研究中心, 山西 太原 030006; 2. 山西大学 化学化工学院, 山西 太原 030006; 3. 山西大学 资源与环境工程研究所, 山西 太原 030006; 4. 山西大学 应用化学研究所, 山西 太原 030006)

摘要: 以氧化石墨烯为载体, 在其表面引入酸性位 $-SO_3H$ 和金属位 Ru, 制备了 Ru/ 磺化石墨烯金属-酸双中心催化剂 (Ru/SRGO). 采用 X-射线衍射 (XRD)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、激光拉曼光谱 (Raman)、X-射线光电子能谱 (XPS)、透射电子显微镜 (TEM) 和酸-碱滴定等技术对催化剂的结构和性质进行了表征. 相对氧化石墨烯, 磺化改性后石墨烯的特征衍射峰向低角度偏移 (XRD), 在 Raman 光谱中其 D 峰发生红移, G 峰发生蓝移, 结合 I_D/I_G 的比值证实其表面产生更多有利于活性金属 Ru 负载及其稳定的缺陷位. 酸性表征显示催化剂表面 $-SO_3H$ 密度随磺化过程中添加磺化试剂含量的增加而增加. 在催化木糖直接制备糠醇的反应过程中, 催化剂的活性与其表面的酸量呈正相关, 而产物糠醇的选择性则随酸量的增加呈现“火焰山形态”分布, 在金属和酸双中心量的匹配及其协同催化下, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 1 MPa H_2 条件下, 实现了木糖高效转化制备糠醇, 其收率达 70.4%.

关键词: 木糖; 糠醛; 糠醇; Ru/ 磺化石墨烯; 金属-酸双中心

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.02.001

随着化石资源的日益减少和环境问题的日渐突出, 开发绿色新型能源是目前世界各国亟待解决的问题. 生物质是可再生的碳资源, 具有分布广泛、储量巨大、可再生周期短等优点^[1-3], 有望在现有化工产业的基础上经加工转化为方便可用的能源和化学品, 是未来社会可持续发展必不可少的资源. 半纤维素和纤维素是由五碳糖或六碳糖等糖类经糖苷键链接而成, 占生物质总资源的 70% 以上^[4-6], 是生物质资源中最有可能获得产业化突破的领域; 尤其是半纤维素水解得到木糖, 木糖脱水获得关键平台化合物糠醛, 再对糠醛加氢制备糠醇是具有良好工业前景的技术路线.

糠醇是一种重要的化学品, 是合成聚酯、呋喃树脂、燃料、纤维、香料、维生素 C 和药物等产品的重要中间体^[7-11]. 随着国民经济的发展, 糠醇需求量大, 目前以 30%~50% 的速度增长, 因此高效转化生物质资源制备糠醇具有重要的研究意义及经济价值.

我国糠醇工业始于七十年代, 以液相法为主, 主要工艺包含多步反应: 首先以 H_2SO_4 为催化剂将农业废弃物中的半纤维素降解为五碳糖(木糖), 五碳糖再在 H_2SO_4 催化下脱水得到糠醛; 将糠醛从水相中分离后, 再催化加氢得到糠醇. 此工艺路线长, 大量使用液体酸, 不仅腐蚀性强、难以回收, 而且得到糠醛的收率低; 此外, 将糠醛从水相中分离过程长、耗能高, 降低了整个反应过程的经济性.

为了避免大量液体酸的使用和糠醛的分离过程, 目前研究集中于以木糖为原料用金属/固体酸催化剂一锅法制备糠醇. 如 Ordonsky 等^[12] 在环己烷-水两相体系中由 Amberlyst-15 和 Ru/AC 为催化剂直接转化木糖, 主要产物为四氢糠醇, 糠醇的收率为 0.5%. Fraga 课题组^[13] 以 ZrO_2-SO_4 和 Pt/SiO_2 为催化剂催化木糖直接制备糠醇, 在水-正丙醇两相体系中糠醇的收率为 12%. 然而, 这些催化剂体系中酸和金属中心分别位于两个载体上, 相对间距较大, 木糖在酸活性位点上生成糠醛之后, 不能及

收稿日期: 2021-02-08; 修回日期: 2021-03-11.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.22005182, 21703275, 21972081, U1710221); 山西省高等学校科技创新项目 (No.2020L0012) 和山西省面上青年基金项目 (No.201701D221030) (The National Natural Science Foundation of China (No.22005182, 21703275, 21972081, U1710221); the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi (No.2020L0012), Shanxi Provincial Natural Science Foundation of China (No. 201701D221030)).

作者简介: 谭静静 (1985-), 女, 博士, 主要从事生物质及其衍生物催化转化研究 (Tan Jing-jing (1985-), Female, Ph.D., engaged in the catalytic conversion of biomass and its derivatives, E-mail: tanjingjing@sxu.edu.cn).

* 通讯联系人, E-mail: tanjingjing@sxu.edu.cn; E-mail: yxzhaos@sxu.edu.cn.

时转移至加氢活性位点进行加氢, 导致副反应多. 为了提高糠醇的选择性, 他们将金属 Pt 负载在酸性 ZrO_2-SO_4 载体上制备了金属-固体酸双功能催化剂 (Pt/ZrO_2-SO_4), 在水-异丙醇溶剂中, 催化木糖一锅法制备糠醇, 其收率为 27%^[14]. 近期, 他们以有机硅磺化改性的介孔 SBA-15 为固体酸催化剂, 在其表面引入金属 Pt 制备了 $Pt/SBA-15-SO_3H$ 催化剂, 并用于木糖直接转化制备糠醇, 糠醇收率为 54%^[15]. 综上, 由木糖一步法直接制备糠醇尽管取得了一定的进展, 但是仍然存在糠醇收率低和催化剂稳定性差的问题. 因此开发稳定、高效的金属-酸双中心催化剂催化木糖直接制备糠醇具有重要的研究意义和经济价值.

石墨烯是具有二维平面结构的新型碳材料, 比表面积大, 在水相中稳定性高; 在催化反应过程中,

反应物和产物在二维石墨烯表面的传质阻力较小, 有利于反应的进行; 同时在其碳骨架上通过嫁接可以引入不同的酸性官能团, 赋予其不同的酸性^[16]. 此外, 石墨烯表面富含离域的 π 电子, 当在其表面负载带有 d 或 f 轨道的过渡金属时, 活性金属中心和石墨烯之间易于通过 d- π 反馈进行电子传递和共享, 这将有利于调控活性金属中心的电子状态, 获得高活性的金属加氢位点^[17].

基于以上认识, 以氧化石墨烯为载体, 通过重氮化共价键合法引入酸性位 $-SO_3H$, 然后通过原位还原法在磺化石墨烯表面引入金属加氢位点 Ru, 制备出 Ru/磺化石墨烯金属-酸双中心催化剂(图 1); 将该催化剂用于木糖一步法直接制备糠醇, 在温和条件下, 表现出了较高的催化活性和稳定性.

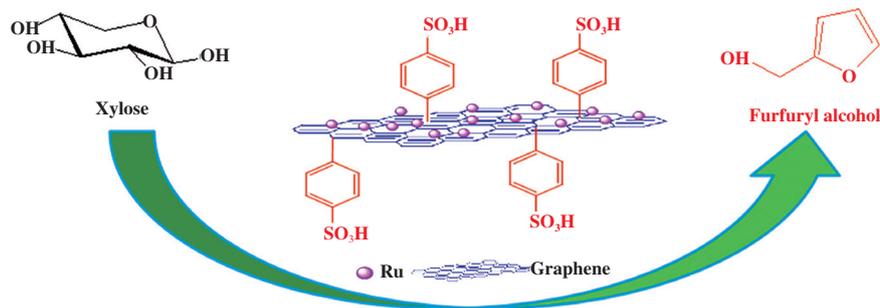


图 1 Ru/磺化石墨烯催化木糖直接转化制备糠醇

Fig.1 The synthesis of furfuryl alcohol from xylose over Ru/SRGO catalyst

1 实验部分

1.1 实验试剂

木糖、木糖醇、木酮糖、糠醛、糠醇、四氢糠醇、2-甲基咪唑、2-甲基四氢咪唑、1,4-二氧六环等(购于阿拉丁试剂上海有限公司, 分析纯); γ -丁内酯 (GBL)、无水乙醇、对氨基苯磺酸、NaOH、 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 和 $NaNO_2$ 等(购于中国医药集团上海化学试剂有限公司, 分析纯); 纯度 >99.99% 的高纯 H_2 ; 氧化石墨烯水溶液 (GO) (购于中国科学院山西煤炭化学研究所).

1.2 催化剂的制备

1.2.1 磺化石墨烯 (SGO) 固体酸的制备 (1) 对氨基苯磺酸重氮盐的合成: 称取 0.5~1.5 g 对氨基苯磺酸 (Ph-S) 于 100 mL 玻璃烧杯中, 加入 2.5~5.0 mL NaOH (2%), 将装有混合物的烧杯置于水浴锅中并加热, 促使 Ph-S 溶解. 当 Ph-S 完全溶解, 取出烧杯降温, 待降至室温, 向上述溶液加入 0.1~0.5 g

$NaNO_2$, 静置 10 min, 溶解 $NaNO_2$. 待 $NaNO_2$ 完全溶解, 在搅拌条件下, 向上述溶液分别加入冰水 (5~20 mL) 和浓 HCl (1~5 mL), 在冰水浴 0 °C 条件下, 继续搅拌 20~40 min, 合成重氮盐.

(2) 合成 SGO: 将一定量的 GO 水溶液超声分散 30~60 min, 再将对氨基苯磺酸重氮盐溶液逐滴加入到盛有 GO 的烧杯中, 将烧杯转移至水浴锅, 在冰水浴 0 °C 条件下, 搅拌 4 h. 然后将混合物转移至离心管, 在高速离心机中对其离心并清洗 3~5 次, 得到 GO- SO_3H (SGO) 粗产物. 将 SGO 分散到 15~30 mL 水中, 备用, 其中不同磺酸根含量时催化剂标示为, SGO- x (x 为合成重氮盐时添加对氨基苯磺酸的质量).

1.2.2 金属-固体酸双中心催化剂 Ru/SRGO 的制备 称取一定量 SGO 水溶液 (8 mg/g) 于 100 mL 烧杯中, 搅拌条件下加入 1.0 mL (2 mg/mL) $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液, 持续搅拌 4 h, 再超声分散 1 h, 搅拌

过夜,然后用去离子水清洗 4 次,获得 Ru^{3+} -磺化氧化石墨烯催化剂,备用.在催化剂使用前,将上述催化剂转移至高压反应釜,在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 MPa H_2 反应条件下将 Ru^{3+} 和磺化氧化石墨烯同时还原,获得 2% (质量分数) Ru/SRGO 催化剂.其中合成重氮盐时添加对氨基苯磺酸的质量分别为 0.5、1.0 和 1.5 g,相对应的催化剂分别标示为 Ru/SRGO-1, Ru/SRGO-2, Ru/SRGO-3.

1.3 催化性能评价

1.3.1 磺化石墨烯催化木糖脱水制备糠醛 称取 0.3 g 木糖,用 0.5 g 去离子水将其溶解于聚四氟乙烯内衬中,再加入 60~100 mg 磺化石墨烯催化剂,9.5 g 溶剂,密封高压反应釜.用 N_2 冲洗反应釜 4 次,排除空气,在常压条件下进行反应.反应温度为 $120\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 2~6 h.反应完成后待温度降至室温时开启高压釜取样,高速离心、过滤后, HPLC

检测.

1.3.2 Ru-磺化石墨烯催化木糖制备糠醇 称取 0.2 g 木糖,用 0.5 g 去离子水溶解于聚四氟乙烯内衬中,再加入 60~100 mg 还原后 Ru-磺化石墨烯催化剂,9.5 g 溶剂,密封高压反应釜.分别用 N_2 和 H_2 冲洗反应釜 4 次,排除空气,在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 MPa 氢气条件下反应 4 h.反应完成后待温度降至室温时开启高压釜取样,高速离心、过滤后, HPLC 检测.

1.3.3 产物分析 液相产物在高效液相色谱仪(型号: Agilent 1260)上进行分析,分析条件:采用糖类检测专用毛细管柱 Shodex SC-1821 ($300\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 0.6\text{ }\mu\text{m}$),检测器(示差检测器)温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,柱温箱温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,以 $\text{pH}=2$ 的稀硫酸为流动相,流速 0.6 mL/min .通过外标法进行定量分析.

催化剂评价反应的转化率、产物的收率、选择性和碳平衡的计算方法如下:

$$\text{Conversion} = \frac{\text{mol of xylose (inlet)} - \text{mol of xylose (outlet)}}{\text{mol of xylose (inlet)}} \times 100\%$$

$$\text{Yield} = \frac{\text{actual output of the product (mol)}}{\text{theoretical output of the product (mol)}} \times 100\%$$

$$\text{Carbon balance} = \frac{\text{mol (carbon product + carbon remained substrate) (out)}}{\text{mol carbon (in) (substrate)}} \times 100\%$$

$$\text{Selectivity} = \frac{\text{the product (mol)}}{\text{all of the product (mol)}} \times 100\%$$

1.4 催化剂表征

在德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行 X-射线衍射 (XRD) 表征,测试过程中管电流 40 mA ,管电压 40 kV ,按 $6\text{ }(^{\circ})/\text{min}$ 扫描速率,从 10 ° 扫描至 80 ° ;傅里叶红外光谱 (FTIR) 表征采用德国布鲁克 Tensor 27 型傅立叶红外光谱仪,扫描范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数 32;激光拉曼光谱 (Raman) 在 Horiba Scientific LabRam HR Evolution 型紫外共焦拉曼光谱仪上测定,激光波长为 532 nm ,测试功率为 0.1 mW .采用 JEM-2100 高分辨率透射电子显微镜 (TEM) 对催化剂的形貌结构进行表征,测试前,将样品粉末溶解在乙醇溶剂中,经超声处理,将分散液滴在具有碳膜支撑的铜网上,然后放入电子显微镜腔体内在加速电压 200 kV 的条件下测试;采用 Thermo-Fisher iCAP 7400 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 对催化剂中 Ru 元素的含量进行分析;X 射线

光电子能谱 (XPS) 表征在 Thermo Fisher Scientific, Escalab 250Xi 仪器上进行. $-\text{SO}_3\text{H}$ 酸密度测定:称取 1 g NaCl 溶解于 30 mL 蒸馏水,待完全溶解后转移至磨口锥形瓶中,向上述溶液加入 0.1 g SGO 或 Ru/SGO 催化剂.室温条件下持续搅拌 2~4 h.然后将催化剂过滤,用烧杯收集滤液.以甲基红为指示剂,向滤液滴加 2~3 滴,用 0.100 mol/L 的标准溶液 NaOH 进行滴定,待颜色变黄,保持 30 s ,若溶液不变色,滴定达终点.在同样条件下做空白实验.

$$D_{-\text{SO}_3\text{H}} = \frac{0.100 \times (V_1 - V_0)}{m_{\text{cat}}}$$

式中: $D_{-\text{SO}_3\text{H}}$ - $-\text{SO}_3\text{H}$ 密度, mmol/g ; V_0 -空白实验消耗标准溶液 NaOH 的体积, mL ; V_1 -滴定催化剂消耗标准溶液 NaOH 的体积, mL ; m_{cat} -称量催化剂的质量, g .

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能

2.1.1 反应溶剂对木糖脱水制备糠醛的影响 溶剂对酸催化体系的催化性能具有显著影响, 分别考察了溶剂水、水- γ -丁内酯 (GBL)、水-1,4-二氧六环等对磺化石墨烯催化木糖脱水制备糠醛的影响 (图2). 由图2可知, 纯水作溶剂时不利于木糖选择性转化为糠醛, 其转化率及产物收率较低. 一方面, H_2O 是具有一定“碱性”的溶剂, 质子酸在水中电离后, 易与水发生水合形成质子化的水 (H_3O^+), 而质子化水的酸强度远小于质子酸的酸强度^[18], 进而导致木糖转化率及糠醛收率较低; 另一方面, 糠醛在水溶液中不稳定容易发生聚合或降解. 因此, 要获得较高收率的糠醛, 需要选用一种可以保留质子酸酸强度且能使糠醛稳定存在的溶剂. 我们前期研究结果发现, 1,4-二氧六环和GBL是良好的反应溶剂,

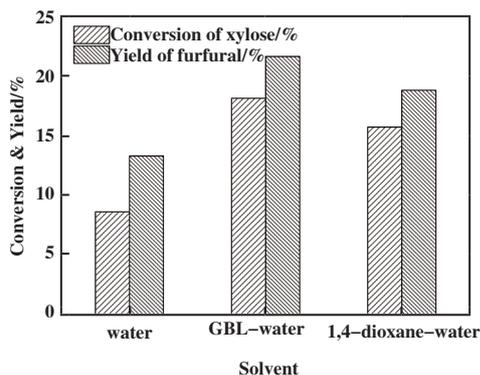


图2 溶剂对木糖脱水制备糠醛的影响

Fig.2 Effect of solvent on the dehydration of xylose to furfural over SGO catalyst

Reaction conditions: xylose 0.3 g, SGO-0.5 60 mg, solvent 10 g, GBL/1, 4-Dioxane:water(19 : 1), T=120 °C, t=2 h

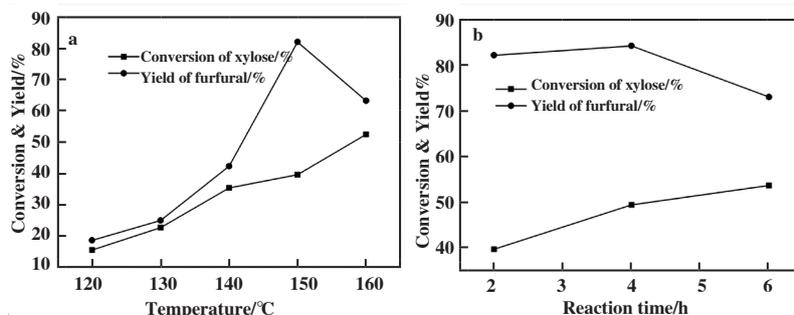


图3 反应温度/时间对木糖脱水制备糠醛的影响

Fig.3 Effect of temperature/time on the dehydration of xylose to furfural over SGO

a: Effect of temperature; b: Effect of reaction time

Reaction conditions: xylose 0.3 g, SGO-0.5 60 mg, solvent 10 g, 1,4-Dioxane:water(19 : 1), t=4 h; b: T=150 °C

环内氧原子表现的“碱性”较弱, 以其为溶剂可以有效保留质子酸的酸性, 进而提高酸催化的效率, 此外, 糠醛在此类溶剂中的稳定性较高^[18]. 实验结果显示, 与纯水溶剂相比, 在1,4-二氧六环或GBL水溶液中木糖的转化率及糠醛的收率均得到了明显提高, 糠醛收率分别为18.8%和21.6%. 以上结果表明通过溶剂的调变可以显著提高催化效率, 尤其是磺化石墨烯的酸催化效率. 水、1,4-二氧六环、GBL溶剂中氧所表现出的“碱性”依次减弱, 进而使得在这3种溶剂中磺化石墨烯的酸强度依次增强^[18]. 木糖脱水制备糠醛需要适宜的B酸位, 因此, 碱性偏弱的含氧溶剂有利于酸催化木糖脱水制备糠醛. 然而实验中发现在磺化石墨烯的催化下, 部分GBL发生了分解反应, 生成了酸性条件下与其平衡存在的微量的4-羟基丁酸^[19], 为了避免在后续加氢过程中4-羟基丁酸与糠醇发生反应, 降低糠醇的收率, 选择催化反应条件下相对惰性的1,4-二氧六环为溶剂.

2.1.2 反应温度及反应时间对木糖脱水制备糠醛的影响 图2给出了在磺化石墨烯固体酸催化下反应温度 (图3a) 及反应时间 (图3b) 对木糖脱水制备糠醛的影响. 研究结果发现, 随着反应温度的升高, 木糖的转化率及糠醛的收率均得到明显提高, 150 °C时, 糠醛的收率为82.2%; 然而, 温度高于150 °C, 部分糠醛发生自身聚合, 生成腐殖质, 降低其收率. 在反应温度为150 °C的条件下, 考察了木糖脱水制备糠醛的反应时间 (图3b), 实验结果表明, 随着反应时间的延长, 木糖的转化率明显提高, 而糠醛的收率呈现先升高后降低的趋势, 反应4 h, 产物糠醛收率最高达84.3%, 反应时间延长至6 h, 糠醛收率又发生降低的原因是糠醛发生自身聚合, 生成腐殖质.

2.1.3 嫁接磺酸根的量对木糖脱水制备糠醛的影响 在石墨烯磺化改性过程中,磺化试剂的含量对其磺化效果具有显著影响,图 4 给出了在石墨烯磺化改性过程中合成重氮盐时添加对氨基苯磺酸(Ph-S)的量对磺化石墨烯表面酸量及其催化木糖脱水制备糠醛的影响. 研究结果显示,与未改性的氧化石墨烯相比,磺化改性后石墨烯表面 $-\text{SO}_3\text{H}$ 密度明显提高,并且随着 Ph-S 添加量的增加而增加. 在催化木糖脱水制备糠醛过程中,木糖的转化率和糠醛的收率均与催化剂改性过程中添加 Ph-S 的量及催化剂表面 $-\text{SO}_3\text{H}$ 密度呈正相关,说明在磺化改性重氮化时添加 Ph-S 的量越多,催化剂表面 $-\text{SO}_3\text{H}$ 密度越大,其酸性越强,越有利于木糖催化脱水制备糠醛. 当磺化改性重氮化过程中添加 Ph-S 的质量为 1.5 g 时,催化剂表现出较优的催化性能,糠醛收率高达 94.6%,较目前文献报道^[12-15]具有显著优势.

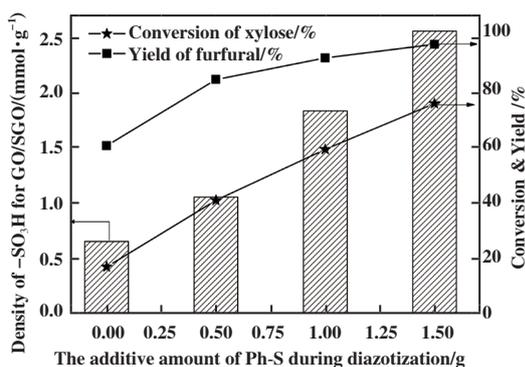


图4 重氮化过程添加对氨基苯磺酸(Ph-S)的量对催化剂酸性及催化性能的影响

Fig.4 Effect of additive amount of Ph-S during diazotization on the acidity and catalytic performance of the catalyst

Reaction conditions: xylose 0.3 g, SGO-x 60 mg, solvent 10 g, 1,4-Dioxane:water(19 : 1), T=150 °C, t=4 h

2.1.4 Ru/SRGO 催化剂催化木糖制备糠醇 以表面磺化改性的石墨烯为载体,选取水相中对 $-\text{C}=\text{O}$ 基加氢活性高、稳定性好的金属 Ru 为加氢活性中心,通过原位还原法制备了高效稳定的 Ru/SRGO 金属-酸双中心催化剂. 将其用于催化木糖直接转化制备糠醇,并与未磺化改性的 Ru/RGO 进行了比较,结果见表 1.

由表 1 可知,所有催化剂中活性金属 Ru 负载量的理论值与实际值基本相当,说明金属 Ru 成功引入磺化石墨烯表面. 与 SGO 相比(图 4),负载金属 Ru 后,催化剂表面 $-\text{SO}_3\text{H}$ 密度变化不大,说明酸中心的稳定性较高. 研究结果显示,在活性金属 Ru 负载量均为 2% (质量分数)时, Ru/RGO 在催化木糖转化制备糠醇中具有一定的活性,木糖转化率为 51%,然而生成目标产物糠醇的收率较低 (2.7%),主要生成副产物木糖醇和木酮糖,说明该催化剂中金属和酸双中心的量不匹配,酸量相对较低,使得木糖的加氢速率大于其水解速率. 而磺化改性后 Ru/SRGO 催化剂中 $-\text{SO}_3\text{H}$ 密度增加至 $0.97 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,其催化效率得到显著提高,木糖转化率从 51% 提高至 78%,目标产物糠醇的选择性从 2.7% 提高至 34.7%. 此外,随着 Ru/SRGO 催化剂中 $-\text{SO}_3\text{H}$ 密度的增加,木糖的转化率呈线性增加,而糠醇的选择性呈现“火焰山形态”分布,即先增加后减小. 由表 1 结果可知,当催化剂中 $-\text{SO}_3\text{H}$ 密度为 $1.75 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,木糖实现完全转化,糠醇的选择性高达 70.4%; 然而当 $-\text{SO}_3\text{H}$ 密度增至 $2.43 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,糠醇的选择性降低为 61.7%,副产物乙酰丙酸(LA)及其加氢产物 γ -戊内脂(GVL)的选择性增加. 这些结果表明金属和酸双中心量的匹配及其协同催化是实现木糖高效转化制备糠醇的关键. 木糖经历

表 1 Ru/SRGO 催化木糖直接转化制备糠醇^a

Table 1 The conversion of xylose to furfuryl alcohol over Ru/SRGO

Catalyst	Ru /%(Mass fraction) ^b	$-\text{SO}_3\text{H}$ density /($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) ^c	Conversion of xylose X/ %	Selectivity S/%						
				furfuryl alcohol	furfural	xylitol	xylulose	LA	GVL	others
Ru/RGO	2(1.93)	0.56	51	2.7	8.1	44.4	32.5	0	0	12.3
Ru/SRGO-1	2(1.95)	0.97	78	34.7	18.9	20.5	18.6	0	0	7.3
Ru/SRGO-2	2(1.98)	1.75	100	70.4	10.8	8.1	6.2	2.5	0.8	1.2
Ru/SRGO-3	2(1.98)	2.43	100	61.7	11.4	1.3	2.8	13.8	4.3	4.7

a: Reaction conditions: xylose 0.2 g, Ru/SRGO-r 100 mg, solvent 10 g, 1,4-Dioxane : water(19 : 1), T=150 °C, t=4 h, 1 MPa H_2 , Carbon balance %>93; b: 2%(Mass fraction) is the the theoretical content of Ru, the actual value (data in brackets) was determined by ICP-OES; c: The acid density was determined by a titration method.

脱水 and 加氢的串联反应得到糠醇, 需要金属和酸双中心的共同催化, 具体反应历程为: 木糖首先在酸催化下异构为木酮糖, 木酮糖在酸催化下脱水生成糠醛, 糠醛在金属活性位上催化加氢生成糠醇^[10,13-15] (如图5). 在此过程中, 若金属-酸双中心催化剂中酸量较低, 木糖经木酮糖脱水生成糠醛的效率低, 未

转化的木糖或木酮糖易在金属位上发生羰基加氢生成木糖醇^[13-15], 而木糖醇不能转化为糠醛, 导致最终糠醇的收率低. 反之, 若是金属-酸双中心催化剂中酸量过多, 会增加产物糠醇发生水解生成乙酰丙酸的几率, 进而降低其收率.

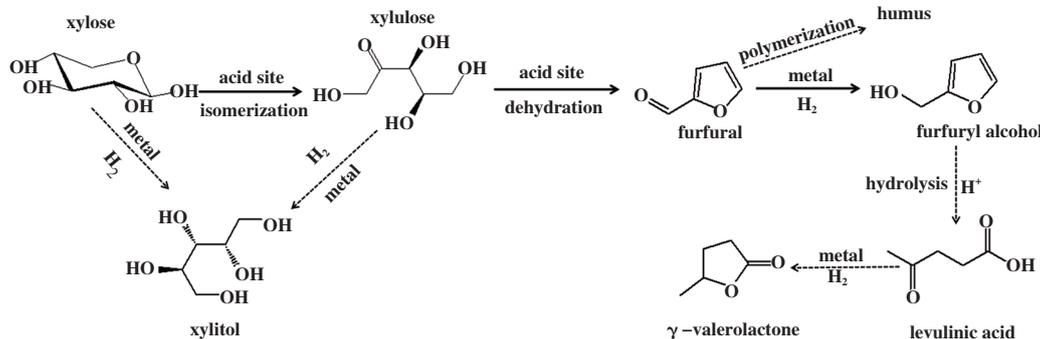


图5 由木糖直接转化为糠醇反应中可能发生的副反应

Fig.5 Possible side reactions in the direct conversion of xylose to furfuryl alcohol

2.2 催化剂结构特征

2.2.1 X-射线衍射 (XRD) 表征 将改性和未改性氧化石墨烯进行了XRD物相表征 (图6). 从图中可以看到在 $2\theta = 10^\circ$ 附近二者均出现吸收峰, 归属于石墨晶体的002晶面^[16-17], 这说明氧化石墨烯上嫁接磺酸根后其晶体结构无明显变化; 但磺化石墨烯 (SGO) 的晶面衍射峰明显宽于氧化石墨烯, 并且其衍射角相对氧化石墨烯 (GO) 向低角度偏移, 这是因为石墨烯经重氮盐改性后, 引入了 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、芳香基等官能团, 使得石墨烯层间距增大.

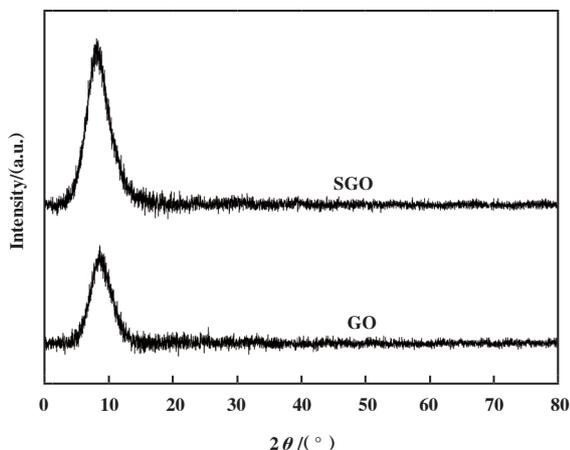


图6 氧化石墨烯和磺化石墨烯催化剂XRD表征

Fig.6 The profile of XRD for the catalyst of GO and SGO

2.2.2 傅里叶红外光谱 (FTIR) 表征 利用 FTIR

对氧化石墨烯与磺化石墨烯的结构进行了表征, 结果见图7. 由图可知, 氧化石墨烯和磺化改性后氧化石墨烯均在 3429 cm^{-1} 处有明显的吸收峰, 归属于羟基的特征峰.

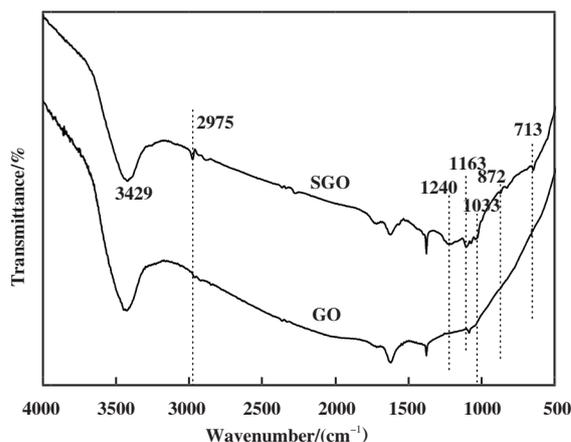


图7 氧化石墨烯和磺化石墨烯催化剂红外表征

Fig.7 The characterization of FTIR for the catalyst of GO and SGO

与氧化石墨烯 (GO) 相比, 磺化改性后氧化石墨烯 (SGO) 在 2975 、 1033 和 872 cm^{-1} 处出现了明显的特征吸收峰, 分别归属于苯环中 C-H 伸缩振动的特征峰、苯磺酸 (Phenyl-S) 的伸缩振动峰和芳香环伸缩振动峰^[20-21]. 此外, 磺化改性后石墨烯 (SGO) 分别在 1240 、 1163 和 723 cm^{-1} 处出现了 S-

O 的对称振动峰^[20-21], 以上结果说明对氨基苯磺酸成功嫁接到石墨烯表面, 赋予石墨烯材料表面酸性, 进而使得磺化改性后催化剂在催化木糖脱水制备糠醛及其一步法制备糠醇过程中具有较优的催化性能。

2.2.3 激光拉曼光谱 (Raman) 表征 拉曼光谱是分析碳材料结构常用的一种方法, 碳-碳共轭双键以及碳缺陷在拉曼光谱中有较强的信号值. 利用拉曼光谱对氧化石墨烯磺化改性前后结构的变化进行了表征, 如图 8. 由图可以看出, 两个样品均在 1580~1600 cm^{-1} (G 带) 和 1320~1340 cm^{-1} (D 带) 处出现两个明显的特征峰, 其中 G 峰归属于有序 sp^2 共轭结构, D 峰归属于无序诱发的空间振动产生的碳结构缺陷^[17,22-24]. 对于石墨材料无序度的高低可以用强度比 ID/IG 来评价, ID/IG 的值越大, 其结构缺陷程度越大^[17,22]. 通过计算氧化石墨烯 (GO) 和磺化石墨烯 (SGO) ID/IG 值分别为 1.06 和 1.27, 表明在氧化石墨烯表面成功引入磺酸基 $-\text{SO}_3\text{H}$ 官能团, 使其缺陷程度增大. 此外, 通过图 8 可以发现, 与氧化石墨烯相比, 磺化改性后氧化石墨烯中的 D 峰发生红移, G 峰发生蓝移, 进一步证实酸性官能团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的成功引入, 并在其表面产生更多的缺陷位^[22], 我们前期研究报道, 这些缺陷位有利于活性金属 Ru 的负载及其稳定^[17].

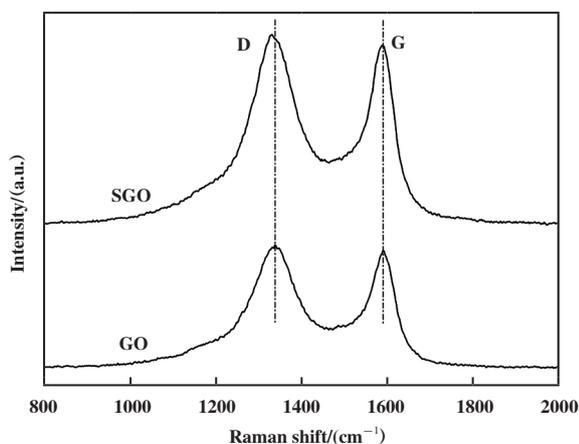


图 8 氧化石墨烯和磺化石墨烯催化剂拉曼光谱表征

Fig.8 The Raman spectra of the GO and SGO

2.2.4 X- 射线光电子能谱 (XPS) 表征 利用 X 射线光电子能谱对氧化石墨烯和磺化改性后氧化石墨烯进行了表面电子结构的表征, 结果见图 9. 由图可以看出, 相比氧化石墨烯 (GO), 磺化改性后氧化石墨烯 (SGO) 分别在 168 和 230 eV 处出现了明

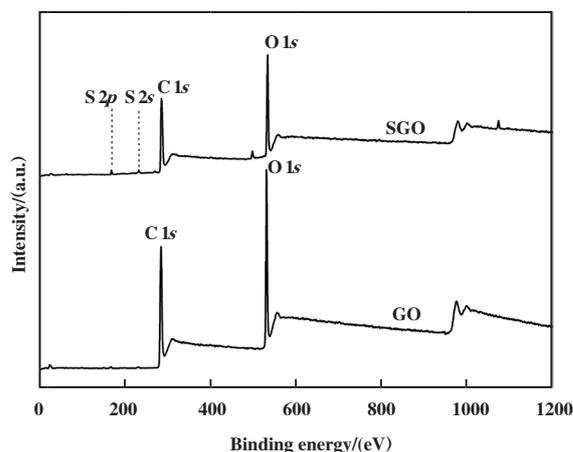


图 9 氧化石墨烯和磺化石墨烯催化剂 XPS 表征

Fig.9 The XPS characterization of the GO and SGO

显的 S 2p 和 S 2s 的特征峰^[25-26], 证实了对氨基苯磺酸对氧化石墨烯的有效改性. 此外, 通过 XPS 对催化剂表面组成进行了分析 (表 2), 由表中结果可以看出, 相比氧化石墨烯, 磺化改性后氧化石墨烯表面 S 含量明显提高, 进一步证实酸性官能团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 在石墨烯表面的成功嫁接, 与红外及拉曼表征结果一致.

表 2 GO 和 SGO 表面组成表征 (X- 射线光电子能谱)

Table 2 Surface composition of GO and SGO (XPS)

Catalyst	Composition/%		
	C	O	S
GO	62.90	36.78	0.32
SGO	69.57	28.61	1.82

2.2.5 Ru/ 石墨烯 $-\text{SO}_3\text{H}$ (Ru/SRGO) 催化剂的结构特征 图 10 给出了 Ru/ 石墨烯 $-\text{SO}_3\text{H}$ (Ru/SRGO) 金属-酸双中心催化剂的结构及形貌表征. 由图 10 a-b 可以看出, 活性金属 Ru 纳米颗粒在具有褶皱结构的磺化石墨烯二维片层上呈单分散状态, 粒径单一, 通过 HRTEM 对其颗粒大小统计计算可得, Ru 纳米颗粒的平均粒径为 1.5~2 nm (图 10 c), 我们前期研究及文献报道具有小颗粒尺寸的金属钌具有强的 $-\text{C}=\text{O}$ 加氢活性^[17,27-29]. 此外, 通过 XRD (图 10 d) 表征结果可以看出, 催化剂中只有宽泛的石墨碳峰 (002), 没有检测到活性金属 Ru 的衍射峰, 说明金属 Ru 和磺化石墨烯载体间存在强的相互作用, 使得活性金属在催化剂表面分散较好, 粒径较小, 进而具有较优的催化加氢性能, 与表 1 结果一致.

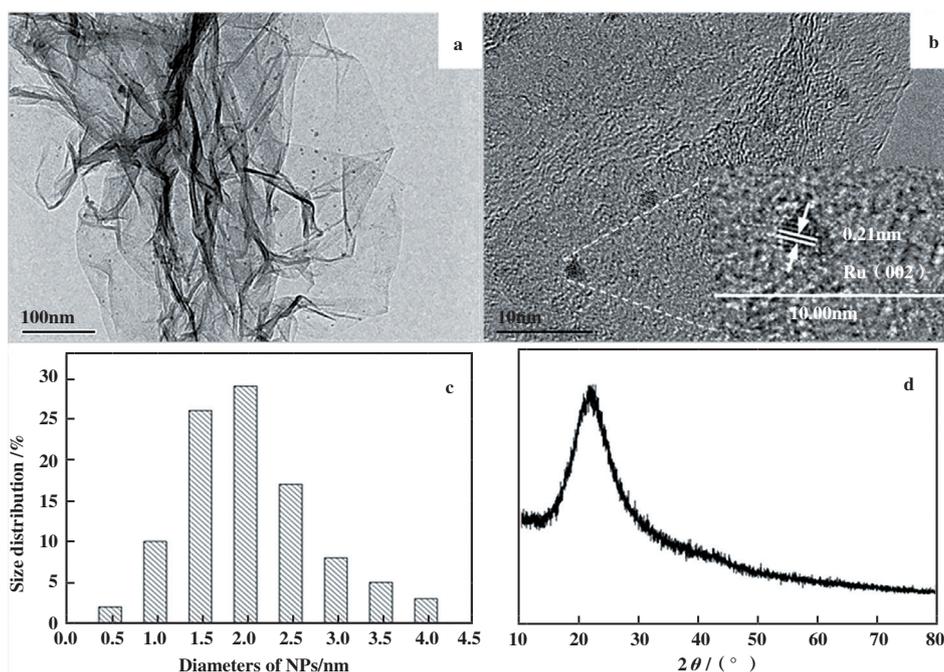


图 10 Ru/磺化石墨烯催化剂的表征

Fig.10 The characterization of Ru/SRGO catalyst

a-b: TEM; c: The size distribution of Ru nanoparticles(NPs); d: XRD

3 催化剂稳定性

为了进一步研究催化剂的使用性能,在优化的条件下(150 °C, 1 MPa H₂, 反应 4 h)考察了 Ru/SRGO-2 催化剂的稳定性(图 11). 催化剂使用后用溶剂 1,4-二氧六环离心洗涤 3 次,进行下一次实验,由图中结果可以看出,催化剂反复使用 5 次后木糖转化率及目标产物糠醇的选择性没有产生明显的变化,说明催化剂具有较好的稳定性.

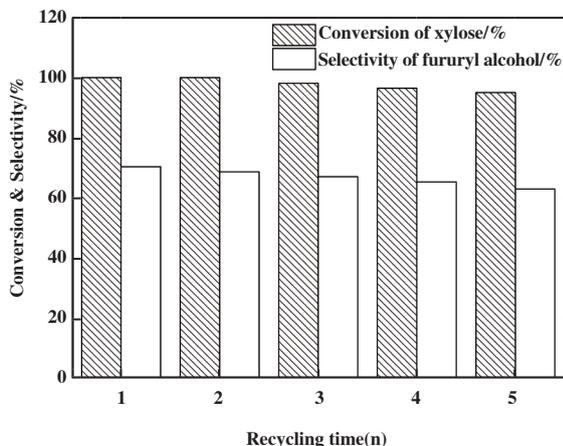


图 11 Ru/SRGO 催化剂稳定性考察

Fig.11 The stability of Ru/SRGO catalyst

Reaction conditions: xylose 0.2 g, Ru/SRGO-2 100 mg, solvent 10 g, 1,4-Dioxane : water(19 : 1), T=150 °C, t=4 h

4 结论

以对氨基苯磺酸为磺化试剂,通过共价键合法对氧化石墨烯改性,制备了高效的磺化石墨烯固体酸催化剂. FTIR、Raman、XPS 等表征证实了 -SO₃H 成功嫁接到石墨烯表面. 与氧化石墨烯相比,磺化改性后石墨烯的特征衍射峰向低角度偏移,且在 Raman 光谱中其 D 峰发生红移, G 峰产生蓝移,结合 ID/IG 的比值证实磺化改性后石墨烯表面产生了更多有利于活性金属 Ru 负载和稳定的缺陷位. 酸性表征证实磺化改性后,氧化石墨烯表面酸量明显增加,并且随着磺化试剂引入量的增加,磺化石墨烯固体酸催化剂的酸催化性能呈线性增加. 在温和条件下,实现了木糖高效脱水制备糠醛,其收率高达 94.6%,较目前文献报道具有显著优势. 在磺化石墨烯固体酸催化剂基础上负载金属 Ru,制备了分散度好、稳定性好的 Ru/磺化石墨烯金属-酸双中心催化剂. 在金属和酸双中心量的匹配及协同催化下,实现了木糖一步法直接制备糠醇,其收率为 70.4%. 该催化剂的稳定性较好,在优化的条件下(150 °C, 1 MPa H₂, 反应 4 h)循环使用 5 次,其催化活性及产物选择性没有明显的下降. 该催化剂的开发为其他生物质资源的高效转化提供了新的思路和方法.

参考文献:

- [1] Li C Z, Zhao X G, Wang A Q, *et al.* Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels[J]. *Chem Rev*, 2015, **115**(21): 11559–11624.
- [2] Wang T F, Zhai Y B, Zhu Y, *et al.* A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2018, **90**: 223–247.
- [3] Cui J L, Tan J J, Zhu Y L, *et al.* Aqueous hydrogenation of levulinic acid to 1,4-pentanediol over Mo-modified Ru/activated carbon catalyst[J]. *ChemSusChem*, 2018, **11**(8): 1316–1320.
- [4] Serrano-Ruiz J C, Luque R, Sepúlveda-Escribano A. Transformations of biomass-derived platform molecules: From high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing[J]. *Chem Soc Rev*, 2011, **40**(11): 5266–5281.
- [5] Zhang Jing(张静), Wang Li-Na(王丽娜), Chen Xiao-fei(陈晓飞), *et al.* Redox-regulated dynamic self-assembly of a Lindqvist-type polyoxometalate complex(氧化还原对 Lindqvist 型多金属氧簇复合物自组装的动态调控)[J]. *Acta Phys-Chim Sin*(物理化学学报), 2020, **36**(9): 1912002–1912008.
- [6] Song J W, Chen C J, Zhu S Z, *et al.* Processing bulk natural wood into a high-performance structural material[J]. *Nature*, 2018, **554**(7691): 224–228.
- [7] Dong F, Zhu Y L, Ding G Q, *et al.* One-step conversion of furfural into 2-methyltetrahydrofuran under mild conditions[J]. *ChemSusChem*, 2015, **8**(9): 1534–1537.
- [8] Lange J P, van der Heide E, van Buijtenen J, *et al.* Furfural—a promising platform for lignocellulosic biofuels[J]. *ChemSusChem*, 2012, **5**(1): 150–166.
- [9] Vaidya P D, Mahajani V V. Kinetics of liquid-phase hydrogenation of furfuraldehyde to furfuryl alcohol over a Pt/C catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**(17): 3881–3885.
- [10] Cui J L, Tan J J, Cui X J, *et al.* Conversion of xylose to furfuryl alcohol and 2-methylfuran in a continuous fixed-bed reactor[J]. *ChemSusChem*, 2016, **9**(11): 1259–1262.
- [11] Taylor M J, Jiang L, Reichert J, *et al.* Catalytic hydrogenation and hydrodeoxygenation of furfural over Pt(111): A model system for the rational design and operation of practical biomass conversion catalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2017, **121**(15): 8490–8497.
- [12] Ordonsky V V, Schouten J C, van der Schaaf J, *et al.* Biphasic single-reactor process for dehydration of xylose and hydrogenation of produced furfural[J]. *Appl Catal A*, 2013, **451**: 6–13.
- [13] Perez R F, Fraga M A. Hemicellulose-derived chemicals: One-step production of furfuryl alcohol from xylose[J]. *Green Chem*, 2014, **16**(8): 3942–3950.
- [14] Perez R F, Canhaci S J, Borges L E P, *et al.* One-step conversion of xylose to furfuryl alcohol on sulfated zirconia-supported Pt catalyst—Balance between acid and metal sites[J]. *Catal Today*, 2017, **289**: 273–279.
- [15] Canhaci S J, Perez R F, Borges L E P, *et al.* Direct conversion of xylose to furfuryl alcohol on single organic-inorganic hybrid mesoporous silica-supported catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2017, **207**: 279–285.
- [16] a. McAllister M J, Li J L, Adamson D H, *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite[J]. *Chem Mater*, 2007, **19**(18): 4396–4404.
b. Wang Yu-ying(王玉莹), Chen Jian-biao(陈建彪), Zhang Xu-qiang(张旭强), *et al.* Effects of different linear diamines on the performance of photocatalysts for hydrogen production of sensitized graphene(不同直链二胺对敏化石墨烯制氢光催化剂性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(1): 1–7.
c. Li Meng-hui(李孟辉), Yuan Ming-wei(袁鸣蔚), Huang Jia(黄佳), *et al.* Application of graphene and its derivatives in catalysis(石墨烯及其衍生物在催化领域的应用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(2): 190–199.
- [17] a. Tan J J, Cui J L, Cui X J, *et al.* Graphene-modified Ru nanocatalyst for low-temperature hydrogenation of carbonyl groups[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(12): 7379–7384.
b. Wang Bing-yang(汪兵洋), Zheng Zhi-wen(郑治文), Zhao Kang(赵康), *et al.* Application of non-covalent functionalized graphene/carbon nanotubes supported metal complex catalyst in catalytic reaction(非共价键功能化石墨烯/碳纳米管负载型金属配合物催化剂及催化反应中的应用)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2019, **33**(1): 90–101.
- [18] Cui J L, Tan J J, Deng T S, *et al.* Direct conversion of carbohydrates to γ -valerolactone facilitated by a solvent effect[J]. *Green Chem*, 2015, **17**(5): 3084–3089.
- [19] Wang L Q, Guo H Q, Xie Q L, *et al.* Conversion of fructose into furfural or 5-hydroxymethylfurfural over HY zeolites selectively in γ -butyrolactone[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2019, **572**: 51–60.
- [20] Si Y C, Samulski E T. Synthesis of water soluble graphene[J]. *Nano Lett*, 2008, **8**(6): 1679–1682.
- [21] Heo Y, Im H, Kim J. The effect of sulfonated graphene oxide on Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) membrane

- for direct methanol fuel cells[J]. *J Membrane Sci*, 2013, **425/426**: 11–22.
- [22] Ji J Y, Zhang G H, Chen H Y, *et al.* Sulfonated graphene as water-tolerant solid acid catalyst[J]. *Chem Sci*, 2011, **2** (3): 484–487.
- [23] Wu J B, Lin M L, Cong X, *et al.* Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices[J]. *Chem Soc Rev*, 2018, **47**(5): 1822–1873.
- [24] Xu H J, Wu X, Li X M, *et al.* Properties of graphene-metal contacts probed by Raman spectroscopy [J]. *Carbon*, 2018, **127**: 491–497.
- [25] Mirza-Aghayan M, Taviana M M, Boukherroub R. Sulfonated reduced graphene oxide as a highly efficient catalyst for direct amidation of carboxylic acids with amines using ultrasonic irradiation[J]. *Ultrason Sonochem*, 2016, **29**: 371–379.
- [26] Qian D L, Chen D Y, Li N J, *et al.* TiO₂/sulfonated graphene oxide/Ag nanoparticle membrane: In-situ separation and photodegradation of oil/water emulsions [J]. *J Membrane Sci*, 2018, **554**: 16–25.
- [27] Tan J J, Cui J L, Ding G Q, *et al.* Efficient aqueous hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over a highly active and stable ruthenium catalysts[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(5): 1469–1475.
- [28] Primo A, Concepcio P, Corma A. Synergy between the metal nanoparticles and the support for the hydrogenation of functionalized carboxylic acids to diols on Ru/TiO₂[J]. *Chem Commun*, 2011, **47**(12): 3613–3615.
- [29] Tan J J, Cui J L, Zhu Y L, *et al.* Complete aqueous hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural at room temperature over bimetallic RuPd/graphene catalyst[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, **7**(12): 10670–10678.

Direct Conversion of Xylose to Furfuryl Alcohol over Ru/Sulfonated Graphene Catalyst

TAN Jing-jing^{1*}, GAO Kuan^{1,2}, SU Yi-hao^{1,2}, CUI Jing-lei³,
ZHANG Jing⁴, ZHAO Yong-xiang^{1*}

- (1. *Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, Taiyuan 030006, China;*
2. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan 030006, China;*
3. *Institute of Resources and Environmental Engineering, Taiyuan 030006, China;*
4. *Institute of Applied Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006, China*)

Abstract: A Ru/sulfonated graphene (Ru/SRGO) metal-acid double center catalyst was prepared using oxide graphene as a support and -SO₃H as an acid site. The composition, structure and properties of the catalyst were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR), Laser raman spectroscopy (Raman), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Transmission electron microscope (TEM), acid-base titration and so on. The acidic functional group -SO₃H and metal active sites were successfully introduced into the surface of graphene, which were proved by FTIR, Raman, XPS and TEM. Compared with graphene oxide, the characteristic diffraction peak of sulfonated graphene shifts to a low angle (XRD), and in the Raman spectrum, the peak of D occurred red-shift, while the peak of G appeared blue-shift, combing with the value of ID/IG, indicating that more defects which were conducive to the loading and stabilization of active metal Ru was presented. The acid characterization confirmed that the surface acid density of the catalyst increased linearly with the increase of the sulfonated reagent content during the modification process. The activity of the Ru/SRGO catalyst is positively correlated with the amount of acid on the surface, while the selectivity of furfuryl alcohol is distributed in a “flame-like” shape with the increase of the density of acid for direct conversion of xylose to furfuryl alcohol. Under the matching of the amount of metal and acid and their synergistic catalysis, the conversion of xylose was achieved 100% with a yield of 70.4% for furfuryl alcohol under the conditions of 150 °C and 1 MPa H₂.

Key words: xylose; furfural; furfuryl alcohol; Ru/sulfonated graphene; metal-acid double center